

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A) 平4-14215

⑤ Int. Cl.³

H 01 L 21/203
21/36
31/04
33/00
H 01 S 3/18
H 05 B 33/10

識別記号

S

庁内整理番号

7630-4M
7739-4M

D

8934-4M
6940-4M
8815-3K
7522-4M

④ 公開 平成4年(1992)1月20日

H 01 L 31/04

E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

④ 発明の名称 半導体薄膜及びその製造方法

① 特 願 平2-116815

② 出 願 平2(1990)5月8日

⑦ 発 明 者 官 里 達 郎 福岡県宗像郡福岡町若木台5-5-19
⑦ 発 明 者 斗 内 政 吉 福岡県飯塚市大字伊岐須1-4-1-203
⑦ 発 明 者 坂 間 弘 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
⑦ 発 明 者 大 村 雅 紀 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
⑦ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号
⑦ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

半導体薄膜及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 単結晶基板上に形成したⅡ-Ⅵ族化合物半導体薄膜が0.1～10原子%の水素濃度をもち、かつ、結晶粒径が100nm以上であることを特徴とする半導体薄膜。

(2) 単結晶基板とⅡ-Ⅵ族化合物半導体薄膜との格子定数との違いが4%以内の上記単結晶基板上に形成されたことを特徴とする請求項1記載の半導体薄膜。

(3) マグネトロンスパッター装置を用いたスパッターによって基板上に薄膜を形成する半導体薄膜の製造方法において、

Ⅱ-Ⅵ族化合物又はⅡ族元素単体及びⅥ族元素単体をターゲットとし、単結晶基板を対向させ、

この単結晶基板の温度を200℃未満に保ちながら、水素分圧の大きいスパッターガス雰囲気中でスパッターを行い、上記単結晶基板上に0.1～10

原子%の水素を含有し結晶粒径が100nm以上のⅡ-Ⅵ族化合物半導体薄膜を成長させることを特徴とする半導体薄膜の製造方法。

(4) 単結晶基板は形成されるⅡ-Ⅵ族化合物半導体薄膜との格子定数の違いが4%以内のものを使用することを特徴とする請求項3記載の半導体薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は半導体薄膜及びその製造方法、特に、エレクトロルミネッセンス(EL)素子、発光ダイオード(LED)、半導体レーザ、太陽電池、光導電素子を含む受光素子等に用いられる、あるいはその利用が期待されている高品質のⅡ-Ⅵ族化合物半導体薄膜及びその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体薄膜は3.5eV以下の広い範囲にわたる禁制帯(バンドギャップ)幅をもち、直接遷移型であることを利用して、短波長レーザ

一、E L 端子、LED、太陽電池、光センサ、光導電素子等に使用されている。

また、II-VI族化合物半導体薄膜は通常ヘテロエピタキシャル成長によって形成されていて、その製造方法には以下に示す種々の方法がある。

- 1) 気相成長法
- 2) 液相成長(液相エピタキシー)法
- 3) 分子線エピタキシー(MBE)法
- 4) 有機金属気相成長(MOCVD)法
- 5) 原子層エピタキシー(ALE)法
- 6) 真空蒸着法(クラスターイオンビーム法を含む)
- 7) 電子ビーム(EB)蒸着法
- 8) スパッター法
- 9) スクリーン印刷法

上述の製造方法は、現在実用されている薄膜形成技術の殆んどのもので利用できるところを示しているが、得られるII-VI族化合物半導体薄膜の利用目的により適宜選択されており、原理的にはいずれも周知の技術であるので、その逐一説明は省

略する。

体より強いため、原子空孔の導入による自己補償効果がおこりやすい。したがって、素子材料として使用する場合に要求されるP型、N型の低抵抗薄膜を得ることは困難である。

一方、II-VI族半導体薄膜の製造においては、良く知られているようにII-VI族化合物の多くが融点が高く、その蒸気圧も高いため、結晶成長が困難で、良質の単結晶が得られにくい。このため、ホモエピタキシャル成長によって良質の結晶からなる薄膜を得る試みは少なく、異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長がその主流をなしているのが現状である。この場合でも、前記の気相成長法、液相エピタキシャル法、スクリーン印刷法などではヘテロエピタキシャル成長は難しく、良質の半導体薄膜を形成することは不可能であった。

また、上述の自己補償効果は高温で特に顕著になるため、最近では低温で薄膜を形成できるMOCVD法、MBE法、ALE法が採用されている。しかし、MOCVD法のように原料に有機物を用いる方法では、低温では有機物の基板表面におけ

る分解が不十分になり炭化水素が薄膜中に取り込

まれる恐れがあるため、一般に基板温度を200℃以下に下げて形成することは困難である。したがって、200℃以上の条件で形成した薄膜は自己補償効果を完全に回避することはできず、この方法による良質のII-VI族化合物半導体薄膜はまだ得られていない。

A. 気相成長法

特公昭58-25021号公報、

特公昭55-42505公報

B. MBE法

特公昭62-29400号公報、

特開昭60-70723号公報

C. MOCVD法

特開昭61-240592号公報

D. スパッター法

特開昭58-22774号公報、

特開昭57-115879号公報

[発明が解決しようとする課題]

上記のようなII-VI族化合物半導体薄膜は将来性の高い素子材料としても有望視されているものであるが、例えばII-VI族化合物半導体は、イオン結合性が例えばシリコンやIII-V族化合物半導

る分解が不十分になり炭化水素が薄膜中に取り込まれる恐れがあるため、一般に基板温度を200℃以下に下げて形成することは困難である。したがって、200℃以上の条件で形成した薄膜は自己補償効果を完全に回避することはできず、この方法による良質のII-VI族化合物半導体薄膜はまだ得られていない。

さらに、上記のMOCVD法、MBE法、ALE法では、原料に有毒ガスを用いることや超高真空を必要とすることなどの制約があって、良質の薄膜を安価に製造するという立場からは不適當である。

一方、電子ビーム蒸着法では、結晶のストイキオメトリーが崩れ易く良質の膜が得られない。アルゴンガスを用いたスパッター法では、200℃以下の温度で成膜することも可能であるが、荷電粒子によるダメージが原因となって膜の品質が著しく劣化するため、結局200℃以上でポストアニールを行うことが必要になり、自己補償効果は避けられなくなる。また、低温で成膜したとき、結晶

粒径は100nm未満であるため、これを用いて作製した各種素子は十分な特性が得られない。粒径が100nm未満のとき、素子の特性が不充分である理由は、結晶粒界に存在する有害な不純物やダングリングボンドの影響が無視できなくなるためであると思われる。

ところで、基板に半導体を用いる場合、良質な薄膜を形成させるためには表面の不純物や酸化膜を取り除く必要があるが、通常成長前に基板を500℃以上に熱することによりこの除去が行われる。しかし、表面の不純物や酸化物は付着力が強く、この方法でそれらを完全に除去することは極めて困難である。このことは、従来技術に記載したすべての方法に係る課題である。

この発明は上記の課題を解決するためになされたもので、上記スパッター法の部類に属するマグネトロンスパッター法のスパッタ条件を永年の検討成果にもとづいて新たに設定し、これによって実用性の優れたII-VI族化合物半導体薄膜とその製造方法を提供することを目的とするものである。

この発明においては、II-VI族化合物半導体薄膜は0.1～10原子%の水素を含有するよう形成されたものであるから、粒界におけるダングリングボンドが水素により不活性されるため、薄膜を構成している各結晶粒には局在準位の密度が减小し、薄膜全体として良好な半導体膜質が得られる。また、この薄膜は結晶粒径が100nm以上になっているので、結晶中を伝わる電子や正孔の非発光性再結合中心とする結晶粒界の占有率が小さくなるため、その再結合はおこりにくくなる。

また、II-VI族化合物半導体薄膜は水素分圧の大きいガスをマグネトロンスパッター装置に導入しながら基板温度200℃未満でスパッターするので、自己補償効果の起こらない100nm以上の結晶粒からなる薄膜が得られる。すなわち、スパッター時の雰囲気ガスに水素が含まれていると、ターゲットよりスパッターされた原子の全部または一部が水素化されるので、基板表面でこの水素化物の化学反応によって成長が進行する。従って高エネルギースパッター原子による基板へのダメージ

【課題を解決するための手段】

この発明に係る半導体薄膜は、単結晶基板上に形成され薄膜中に0.1～10原子%の水素を含み、かつ結晶粒径が100nm以上のII-VI族化合物半導体薄膜である。特に基板と形成しようとする薄膜との格子定数の違いが4%以内の単結晶基板上に形成された薄膜であることが望ましい。

また、この発明に係る半導体薄膜の製造方法は、マグネトロンスパッター装置を用い、II-VI族化合物半導体又はII族元素単体及びIII族元素単体をターゲットとし、特に形成しようとする半導体薄膜との格子定数の違いが4%以内の単結晶基板をターゲットに対向させて、単結晶基板の温度を成長中に200℃未満に制御しつつ、水素分圧の大きいスパッターガスをマグネトロンスパッター装置に導入しながらスパッターを行い、単結晶基板上に0.1～10原子%の水素を含有し、結晶粒径が100nm以上のII-VI族半導体薄膜を形成するものである。

【作用】

が緩和される。また、プラズマ中で紫外線が発生していることが認められるのでこの紫外線が表面反応を促進している可能性が高い。以上2点を考慮すると、紫外線励起によるCVD反応と同様の反応が表面で起こっていることになり、これが200℃以下でも粒径の大きい良質な膜ができる原因であると思われる。

また、成長前に熱処理による基板のクリーニングを行わなくても、水素が基板表面の不純物や酸化物を還元除去するので、自動的に表面がクリーニングされていると思われる。

【実施例】

第2図はこの発明によるII-VI族化合物半導体薄膜の製造方法の1実施例として用いたプレーナ型マグネトロンスパッター装置を示す模式断面図である。同図において、1は真空チャンバー、2は水素を主体とするガスの導入口で、3はガス導入量を制御するバルブである。4はガスの排気口であり、図示しないポンプの排気により真空チャンバー1内のガス圧を所定の値に調節する。5

は基板ホルダーで、内部に図示しないヒーターによる加熱と水冷却管による冷却がコントローラーを介して行える様になっている。6はII-VI族薄膜が形成される単結晶基板で基板ホルダー5によって基板温度が設定される様になっている。7は内部に磁石8を配したマグネトロン電極で、マグネトロン電極7上にII-VI族化合物のターゲット9が設置されている。マグネトロン電極7に電源10からの高周波電圧を印加して放電を行う。この場合、マグネトロン電極7の内部に接続する冷却水導入口11をより水を導入して、マグネトロン電極7、磁石8、II-VI族化合物ターゲット9の冷却を行う様になっている。

第2図のマグネトロンスパッター装置を用いて成膜したII-VI族化合物半導体薄膜中の水素濃度(含有量)はスパッターガスとして用いた水素とアルゴンの混合ガス中の水素分圧と電極7に加えるRFパワーを制御することによって調節される。

以下、この発明によるII-VI族化合物半導体薄膜の実施例として、この薄膜を利用して作製した

太陽電池と薄膜EL端子の三例についてその製造方法と評価実験結果を説明する。

(実施例1)

第1図はこの発明の製造方法による一実施例半導体薄膜として形成したII-VI族化合物半導体薄膜で構成した太陽電池の素子を示す模式断面図である。第2図を参照しながら、その製造方法と性能検討結果を説明する。

単結晶基板6(第2図)として(111)面をもつN型CdTe単結晶基板13を基板ホルダー5(第2図)に、ターゲット9(第2図)には燐ドーブのCdTe焼結体を設置し、基板温度を50℃に保持しながら本発明の方法によるスパッターを行い、P型CdTe薄膜12を厚さ1 μ m成長させた。結晶成長時の真空チャンバー1の真空度は12Pa、スパッターガス流量は12scca、電源10のRFパワーは250Wである。この条件のもとでスパッターガス中の水素分圧を変化させて薄膜12中の水素濃度の異なるII-VI族化合物半導体薄膜の試料を11個作製した。さらに、各試料に対して、薄膜12上に

金電極11、単結晶基板13上に金電極14を蒸着して電極を形成し太陽電池素子を形成した。

第3図は形成した太陽電池素子の薄膜中の水素濃度と薄膜の結晶粒径及び変換効率の関係を示す線図である。図において、横軸は水素濃度、縦軸は変換効率(●印)及び粒径(○印)である。図によって明らかなように、水素濃度0.1原子%で結晶粒径が約100nmとなりすでに変換効率の向上がみられるが、粒径は約6原子%で飽和しそれ以上の水素濃度ではほぼ一定となる。しかし、水素濃度約10原子%以上では変換効率は逆に低下する。X線回折の分析結果では、10原子%以上で回折線の半値幅が増大しているの、これ以上の水素量では結晶性が低下しているものと思われる。

(実施例2)

第4図はこの発明の製造方法による他の実施例として形成したII-VI族化合物半導体薄膜で構成した薄膜EL素子の模式断面図である。

P型Si(100)基板19上に、基板温度250℃でノンドープZnSバッファ層18約100nmをスパ

ッター法によりエピタキシャル成長させた後、電子ビーム蒸着法により600℃でほぼ同じ厚さのY₂O₃膜17(誘電体膜)を被覆させた。さらに、その上に本発明によるスパッター法でZnS:Mn薄膜21を厚さ約200nm形成した。ターゲット9はZnS:Mn結晶(Mn²⁺重量%)を使用した。真空度は70Pa、ガス流量は80scca、RFパワーは200W、成長時の基板温度は80℃である。その後再び200℃でY₂O₃膜16を約100nmの厚さで形成し、さらに、金半透明電極15、20を蒸着して薄膜EL素子を形成した。

第4図の実施例において、素子形成を構成する積層膜のZnS:Mn/Y₂O₃/Siは、文献: Applied Surface Science, [88/84](1988)(和蘭) P.677(Y.Nakanishi, K.Kimura, and G.Shimaoka)によって示されているように、エピタキシャル成長することが知られている。本実施例においても、RHEED(反射高速電子線回折)パターンによる結晶解析によってノンドープZnS18とY₂O₃膜16、17がエピタキシャル成長している

ことが確認されている。実施例1の場合と同様に、 $ZnS:Mn$ 薄膜21中の水素濃度が20原子%までの範囲の試料を13個作製して各薄膜EL素子の性能試験をおこなった。

第5図は上記13個の薄膜EL素子を1kHzの交流電圧で駆動試験した結果を示す水素濃度と素子の輝度、しきい値電圧との相関を示す線図である。横軸は半導体薄膜中の水素濃度、縦軸は輝度(●印)及びしきい値(△印)である。図から明らかに、輝度、しきい値ともに水素濃度0.1~10原子%の範囲では良好な特性を示した。しかし、10原子%以上の水素濃度では、いずれも急激な性能低下の傾向が認められる。このように半導体薄膜中に0.1~10原子%の水素が含まれることで、200nmの薄い膜でも結晶性のよい膜ができておりと予想される。また、図示は省略したが、結晶粒径は水素原子0.1~10%の範囲で結晶粒径は100nm以上400nm以内であった。ただし、最良条件では最大1μmの結晶粒径を作製することができる。(実施例3)

Si、GaP、GaAs、Geの5種類の半導体基板を用い、これらの基板上に $ZnS:Mn$ 、Cu薄膜23を形成した5個の試料を作製した。これらの基板22は $ZnS:Mn$ 、Cu薄膜23とそれぞれ0%、0.4%、0.8%、4.5%、4.8%の格子定数の違いがある。

第7図は上記の格子定数の違いと形成された薄膜の結晶粒径と、12V駆動における直流駆動EL素子としての発光輝度との関係を示す線図である。図において、横軸は薄膜と基板との格子定数の違いを示し、縦軸は薄膜の結晶粒径(○印)、及び輝度(●印)である。図にみられるように、格子定数の違いが約4%を越えると、結晶粒径は100μm以下に小さくなり、輝度は著しく低下する。したがって、格子定数の違いが4%以下の半導体基板が単結晶基板の使用限界であることが明らかである。

なお、上記実施例1、2、3の製造方法においては、マグネトロンスパッター装置のターゲット9の材料としてII-VI族化合物半導体を用いた場

第6図はこの発明の製造方法によるもう一つの実施例として形成したII-VI族化合物半導体薄膜で構成した直流駆動EL素子の模式断面図である。本実施例ではII-VI族化合物半導体の素子薄膜をこの薄膜の格子定数と異なる単結晶基板上に形成した場合について、この基板が素子基板として使用できる可能限界を検討した結果を示す。

下地単結晶基板22上に、基板温度を50℃に保ちながら、 $ZnS:Mn$ 、Cu薄膜23をこの発明によるスパッター法で厚さ1μm成長させた。ターゲット9には ZnS 中にMn及びCuを添加した焼結体を使用した。成長時の真空度は10Pa、スパッタガス流量は30sccm、電極10のRFパワーは200Wである。スパッターガス中の水素分圧を約58%に固定し、 $ZnS:Mn$ 、Cu薄膜23の水素濃度を約6原子%に固定した。さらに薄膜23と基板22上に、図のように、それぞれ金透明電極24、25を蒸着して形成、この電極を有する直流駆動EL素子を形成した。

性能検討用の下地単結晶基板22として ZnS 、

合について説明したが、互に同一表面積を持つII族元素単体及びVI族元素単体をターゲットとして同時にスパッターを行っても、単結晶基板6上に、上記実施例と同様に原料からの汚染のない良質のII-VI族化合物半導体薄膜を形成することができる。

[発明の効果]

以上のように、この発明によれば、単結晶基板、特に薄膜との格子定数の違いが約4%以内である単結晶基板上に形成され、薄膜が0.1~10原子%の水素を含み、かつ、結晶粒径が100nm以上であるようなII-VI族化合物半導体薄膜は、粒界に於けるダングリングボンドが水素により不活性化されて、良好な膜質をもつ。また、この半導体薄膜は結晶粒径が100nm以上であるので、結晶中を伝わる電子や正孔の非発光性再結合中心である結晶粒界の寄与が小さく、例えばこの発明による半導体薄膜を用いたEL素子、太陽電池の効率が向上する効果がある。

また、この発明に於ける製造方法によれば、水

素分圧の大きいガスを装置内に導入しながらスパッターを行うので、自己補償効果の起こらない200℃以下の温度で成膜しても、結晶粒径が100nm以上である良質な半導体薄膜を成長させることができるという効果がある。

さらに、この製造方法ではII-VI族化合物半導体又はII族元素単体及びVI族元素単体の高純度固体原料をターゲットとしてスパッターを行うので、原料からの汚染のない良質な半導体薄膜が得られる。

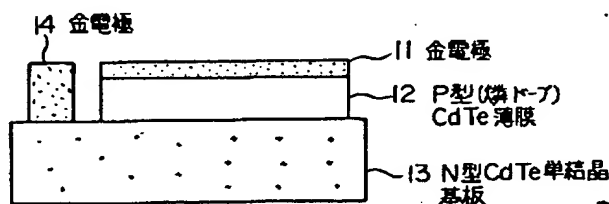
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明による一実施例半導体薄膜として形成したII-VI族化合物半導体薄膜で構成した太陽電池素子を示す模式断面図、第2図はこの発明による半導体薄膜の製造方法の一実施例として用いたプレーナー型マグネトロンスパッター装置を示す模式断面構成図、第3図は第1図の実施例太陽電池素子の薄膜中の水素濃度と結晶粒径、変換効率との関係線図、第4図は他の実施例II-VI族化合物半導体薄膜で構成した薄膜EL素子の

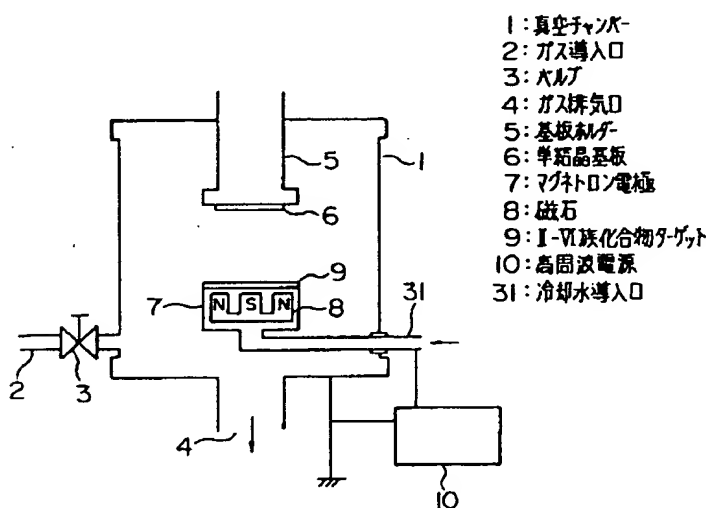
断面図、第5図は実施例2の薄膜EL素子の交流駆動による薄膜中の水素濃度と輝度、しきい値電圧との相関を示す線図、第6図はもう一つの実施例半導体薄膜で構成した直流駆動EL素子の断面図、第7図は第6図の実施例素子の基板と薄膜の格子定数の違いと、薄膜の結晶粒径、12V駆動に対する発光輝度との関係を示す線図である。

図において、1は真空チャンバー、2はガス導入口、3はバルブ、4はガス排気口、5は基板ホルダー、6は単結晶基板、7はマグネトロンの電極、8は磁石、9はII-VI族化合物ターゲット、10は高周波電源、11は冷却水導入口、12は金電極、13はP型(ホドープ)CdTe薄膜、14はN型CdTe単結晶基板、15、16は金透明電極、17は Y_2O_3 膜、18はノンドープZnSバッファ層、19はP型Si(100)基板、21はZnS:Mn薄膜、22は下地結晶基板、23はZnS:Mn、Cu薄膜、24、25は金透明電極である。

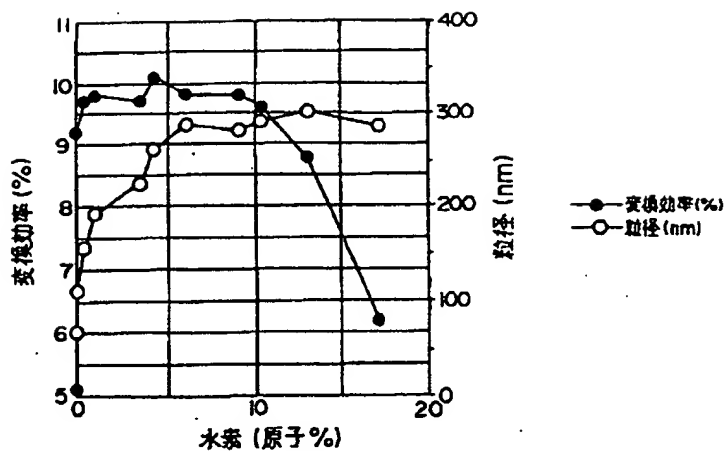
代理人 弁理士 佐々木 泰 治



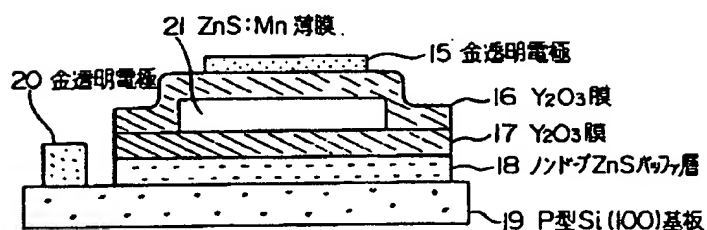
第1図



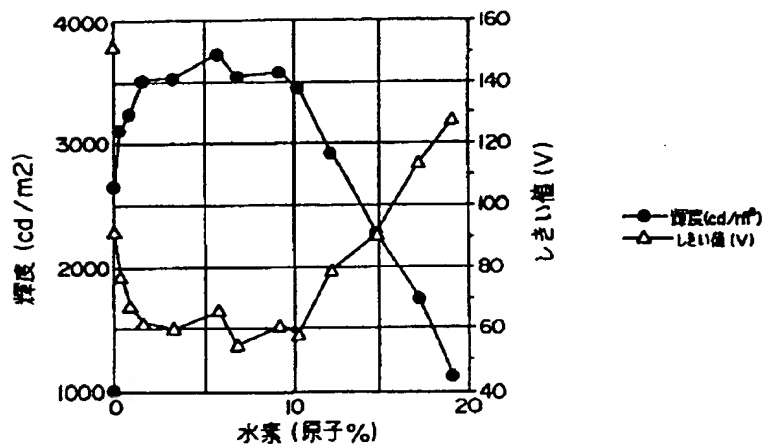
第2図



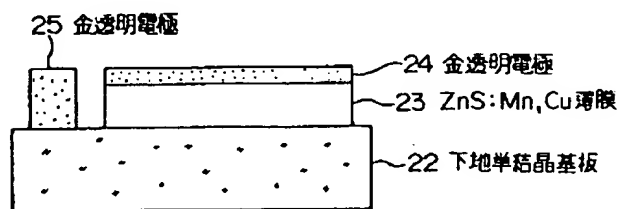
第 3 図



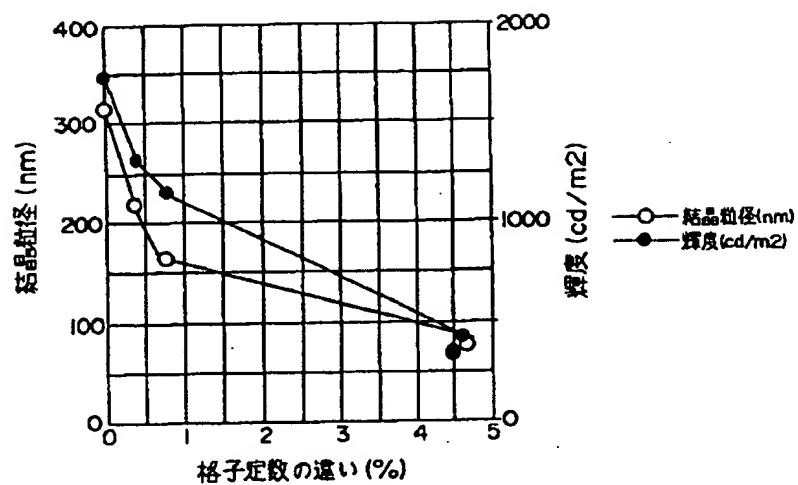
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図